

COURS

Cinétique chimique — Vitesse et catalyse

Tle

Programme de terminale générale, enseignement de spécialité — BO spécial n°8 du 25 juillet 2019

Doubler la concentration initiale d'un réactif ne double pas le temps qu'il met à disparaître de moitié — pour certaines réactions, ce temps ne change pas du tout. C'est déroutant, et c'est précisément ce qui rend la mesure utile : une grandeur qui ne dépend pas des conditions de départ caractérise la réaction elle-même.

1 Mesurer une vitesse

DÉFINITION

La **vitesse de réaction** mesure la rapidité d'évolution du système : on la définit par la variation d'une concentration par unité de temps, rapportée au coefficient stœchiométrique de l'espèce suivie. Elle se lit sur une courbe de suivi comme la **pente de la tangente** en un point. Elle **décroît** presque toujours au cours du temps, les réactifs se raréfiant : parler de « la » vitesse d'une réaction sans préciser l'instant n'a donc pas de sens.

PROPRIÉTÉ

Trois **facteurs cinétiques** modifient la vitesse sans modifier l'état final. La **température** l'augmente, en rendant les chocs entre entités plus fréquents et surtout plus énergétiques. La **concentration** des réactifs l'augmente, en multipliant les rencontres. Un **catalyseur** l'augmente en ouvrant un chemin réactionnel différent. Un quatrième facteur intervient en phase hétérogène : la **surface de contact**.

2 L'ordre d'une réaction

DÉFINITION

L'**ordre** d'une réaction par rapport à un réactif est l'exposant affecté à sa concentration dans l'expression de la **vitesse**. Il se détermine **expérimentalement** et ne se lit **pas** sur les coefficients de l'équation de réaction : une réaction d'équation simple peut avoir un **ordre** non entier, et un coefficient 2 n'impose aucunement un ordre 2.

RÈGLE

Pour une réaction d'**ordre un**, le **temps de demi-réaction** — durée au bout de laquelle la moitié du réactif a été consommée — **ne dépend pas de la concentration initiale**. Il caractérise donc la **réaction elle-même**, dans des conditions de température données. Pour un **ordre zéro**, ce temps est **proportionnel** à la concentration initiale ; pour un **ordre deux**, il lui est **inversement** proportionnel. Mesurer le temps de demi-réaction à deux concentrations différentes suffit donc à trancher entre les trois cas.

$$\text{ordre0} : t_{1/2} \propto C_0 \cdot \text{ordre1} : t_{1/2} \text{ constant} \cdot \text{ordre2} : t_{1/2} \propto 1/C_0$$

LE PIÈGE QUI COÛTE LE PLUS DE POINTS

Croire que doubler la concentration initiale double le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif. — L'intuition raisonne sur une quantité **absolue** : deux fois plus de matière, deux fois plus de temps. Mais le temps de **demi-réaction** porte sur une **proportion**, et il y a deux fois plus de matière à consommer **et** une vitesse plus grande, puisqu'elle dépend de la concentration. Pour un **ordre un**, les deux effets se compensent **exactement**, et le temps reste **identique**.

Le réflexe : Le temps de demi-réaction porte sur une **fraction**, jamais sur une quantité.

EXEMPLE

Un suivi donne un temps de demi-réaction de 40 s pour une concentration initiale de 0,10 mol·L⁻¹, et de 40 s également pour 0,20 mol·L⁻¹. Quel est l'ordre ?

- ① On compare les deux concentrations initiales :
 $0,20 \div 0,10 = 2$
- ② La concentration a **doublé** et le temps de demi-réaction est **inchangé**.
- ③ C'est la signature de l'**ordre un** : pour un ordre zéro le temps aurait doublé, pour un ordre deux il aurait été divisé par deux.

Ordre un

3 La catalyse

DÉFINITION

Un **catalyseur** augmente la **vitesse** d'une réaction sans figurer dans le bilan : il est régénéré à la fin. Il agit en ouvrant un **chemin réactionnel** de plus faible énergie d'activation. Il ne modifie **ni** l'état final, **ni** le sens spontané de la transformation, **ni** le rendement d'un équilibre : il accélère la réaction directe **et** la réaction inverse dans les mêmes proportions.

PROPRIÉTÉ

Trois types de **catalyse**. **Homogène** : le **catalyseur** et les réactifs sont dans la **même phase**, le contact est total mais la séparation finale est délicate. **Hétérogène** : le **catalyseur** est solide et les réactifs fluides, la séparation est facile et la **surface de contact** devient déterminante. **Enzymatique** : le catalyseur est une **enzyme**, remarquable par sa **sélectivité** — elle ne catalyse qu'une réaction sur un substrat donné — et par son efficacité à température modérée.

Cette sélectivité de l'**enzyme** a une contrepartie : elle dépend d'une **structure tridimensionnelle** que la température et le pH peuvent détruire. Au-delà d'une certaine température, l'activité **chute** au lieu d'augmenter, à rebours de l'effet habituel de la température sur la vitesse. C'est le seul cas du chapitre où chauffer ralentit.

DÉTERMINER L'ORDRE D'UNE RÉACTION À PARTIR D'UN SUIVI

- ① Identifier la grandeur suivie — concentration, absorbance, pression — et vérifier qu'elle est **proportionnelle** à la concentration.
- ② Relever le **temps de demi-réaction** pour une première concentration initiale.
- ③ Recommencer avec une concentration initiale **différente**, la température étant maintenue constante.
Comparer deux expériences à températures différentes ne prouverait rien sur l'ordre.
- ④ Comparer les deux temps : inchangé → **ordre un** ; doublé avec la concentration → ordre zéro ; divisé par deux → ordre deux.
 $0,20 \div 0,10 = 2$
- ⑤ Conclure en précisant la **température**, sans laquelle la valeur mesurée n'a pas de sens.

À VÉRIFIER

- Ai-je précisé à **quel instant** je parle de la **vitesse** ?
- Ai-je déterminé l'**ordre** expérimentalement, et non par les coefficients ?
- Ai-je comparé deux expériences à **même température** ?
- Ai-je retenu qu'un temps de demi-réaction **constant** signe l'**ordre un** ?
- Ai-je écrit qu'un **catalyseur** ne change **pas** l'état final ?
- Ai-je mentionné la **surface de contact** en catalyse **hétérogène** ?

À RETENIR

- La **vitesse de réaction** se lit comme la **pente de la tangente** ; elle **décroît** avec le temps.
- **Facteurs cinétiques** : température, concentration, **catalyseur**, surface de contact.
- L'**ordre** se détermine **expérimentalement**, jamais sur les coefficients.
- **Ordre un** : le **temps de demi-réaction** ne dépend **pas** de la concentration initiale.
- Ordre zéro : $t_{1/2}$ proportionnel à C_0 . Ordre deux : inversement proportionnel.
- Deux mesures à deux concentrations, même **température**, suffisent à trancher.
- Un **catalyseur** est régénéré : il ne figure pas au bilan.
- Il ne change **ni l'état final**, ni le sens spontané, ni le rendement.
- Catalyse **homogène, hétérogène** — où la surface compte —, **enzymatique**.
- Une **enzyme** est **sélective**, et sa structure est détruite par la chaleur.
- L'activité enzymatique passe par un **maximum** : deux effets opposés se superposent.